ÜBER OPTISCH AKTIVE ARSENVERBINDUNGEN.

Günther MÖHLING.

ÜBER OPTISCH AKTIVE ARSENVERBINDUNGEN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät, Sektion II,

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

am 10.Februar 1927

von

Günther MÖHLING

aus Schwerte.

München, 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Sie ist entstanden auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dr. Franz SEITZ, dem ich auch an dieser Stelle herzlich danke.

Gleichzeitig sei mir gestattet,

Herrn Geheimrat Professor Dr.Richard WILLSTÄTTER für die wohlwollende Förderung der Arbeit, sowie insbesondere

Herrn Geheimrat Professor Dr.Heinrich WIELAND, der mich bei der Vollendung der Arbeit mit Rat und Tat in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0061

Als auf Grund der van't HOFFschen Vorstellungen vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die Stereochemie des Kohlenstoffs immer mehr ausgebaut wurde, richtete sich das Interesse der Forschung allmählich auch auf andere Elemente. So veröffentlichten A.HANTZSCH und A.WERNER[1] im Jahre 1889 eine Theorie über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen". Der theoretischen Voraussage folgte eine grosse Anzahl Arbeiten, die den experimentellen Beweis dafür lieferten. Eine grosse Anzahl optisch aktiver Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoffatom wurde dargestellt. Es lag nahe, die Untersuchungen auch auf die nächsten Homologen des Stickstoffatoms, den Phosphor und das Arsen, auszudehnen. Auf einige asymmetrische Phosphorverbindungen werde ich weiter unten eingehen. Es folgt eine geschichtliche Übersicht über die Versuche, optisch aktive Arsenverbindungen herzustellen. Die Versuche führten in einigen Fällen zu einem vollen Erfolg.

MICHAELIS, der bedeutendste ältere Forscher auf dem Gebiete der organischen Arsenverbindungen, versuchte im Jahre 1902 als erster, Verbindungen vom Typ a.b.c.d.As.OH in optisch verschiedene Formen zu spalten. Doch konnte er kristallisierbare Salze mit aktiven Säuren z.B. mit Weinsäure und Asparaginsäure nicht erhalten.

---

1) B.23, 11 (1890).

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass Phenyl-p-tolyläthylmethyl-arsoniumjodid aus Wasser kristallisiert bei 150-151° schmilzt, während der Schmelzpunkt des aus Alkohol erhaltenen Salzes bei 145° liegt.[1] Diese Tatsache führt er auf ein Gemisch stereoisomerer Formen zurück. Thomas Field WINMILL[2] untersuchte das Phenylbenzylmethylallylarsoniumsalz der d-Kampher-ß-sulfosäure. Um die Kristallisation zu beschleunigen, impfte er übersättigte Lösungen dieses Salzes mit Kristallen der entsprechenden Ammoniumverbindung. Ein Erfolg blieb ihm versagt. Eine grosse Anzahl asymmetrischer Arsoniumverbindungen und Arsinoxyde stellten BURROWS und TURNER[3] her. Durch wiederholtes Umkristallisieren des d-α-Bromkampher-ß-sulfonats gelang es diesen Forschern ein d-Phenyl-β-naphtylbenzylmethyl-arsoniumjodid mit einem Drehungswinkel von +0,1°, bezogen auf die D-linie des Natriumlichts, zu erhalten. Alle bisherigen Untersuchungen gingen von Verbindungen aus, in denen das Arsen ein Bestandteil des Kations ist. AESCHLIMANN[4] stellte asymmetrische Arsinoxyde dar, in denen ein Radikal eine Säuregruppe enthielt. Die Spaltung versuchte er mit optisch aktiven Basen, doch erhielt er nur inaktive Säuren. Seinen Misserfolg führen MILLS und RAPER[5] auf die Bildung eines inneren Salzes $^{-}OOCR_1.As^{+}.R_2.R_3: O$ zurück. Sie

---

1) A. 321, 159 (1902).
2) Soc. 101, 718 (1912).
3) Soc. 119, 426 (1921).
4) Soc. 127, 811 (1925).
5) Soc. 127, 2481 (1925).

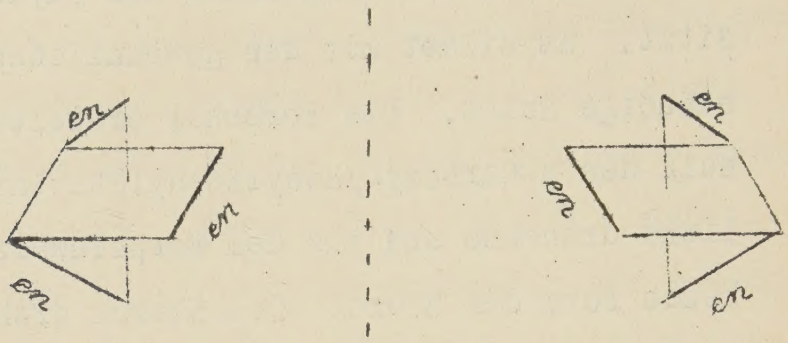
wählten daher für ihre Untersuchungen ein entsprechendes Sulfid, das aus dem Oxyd leicht darzustellen ist und den amphoteren Charakter des Oxyds nicht mehr besitzt. Es bildet mit den gewöhnlichen Alkaloiden beständige Salze. Die Forscher erhielten aus dem Brucinsalz des p-Carboxy-phenylmethyläthylarsinsulfids die links drehende und aus dem Morphinsalz die rechts drehende Form der Säure. Die Säuren drehen ziemlich stark, z.B. ergeben 0,5753 g l-Säure in 50 ccm Alkohol ein $[\alpha]^{20}_{5461}$ von -21,6°, was einem $[M]^{20}_{5461}$ von -59,0 entsprechen würde. Für die r-Säure fanden sie entsprechende Werte in schöner Übereinstimmung. Eine andere Art von optischer Isomerie beschrieben ROSENHEIM und PLATO[1]. Sie erhielten aus der dl-Tribrenzkatechinarsinsäure von WEINLAND und HEINZLER über das Cinchoninsalz die l-Säure und über das Chininsalz die r-Säure. Die Entdecker hatten der Säure die Konstitution: $[As{:}O(C_6H_4O_2)_3]H_3 + 4H_2O$ zugeschrieben. Auf Grund der Spaltung in ihre optischen Komponenten sahen nun ROSENHEIM und PLATO sie als einen Komplex an, in dem das Arsen als Zentralatom mit der Koordinationszahl 6 mit drei zweizähligen Brenzkatechinmolekülen besetzt ist, also $[As(C_6H_4O_2)_3]H + 5H_2O$. Diese Art Spiegelbildisomerie wurde von Alfred WERNER[2] zuerst bei den Triënkobaltisalzen beschrieben, deren Zerlegung in optische Antipoden in den Jahren 1912 gelang. Die Raumformel kann man sich als reguläres Oktaeder vorstellen, in dessen Mitte der Schwerpunkt des Arsenatoms liegt und dessen 6 Ecken durch 3 zweiwertige Moleküle besetzt sind. Anschaulich wird

---

1) B. 58, 2000 (1925).

2) B. 45, 121 (1912).

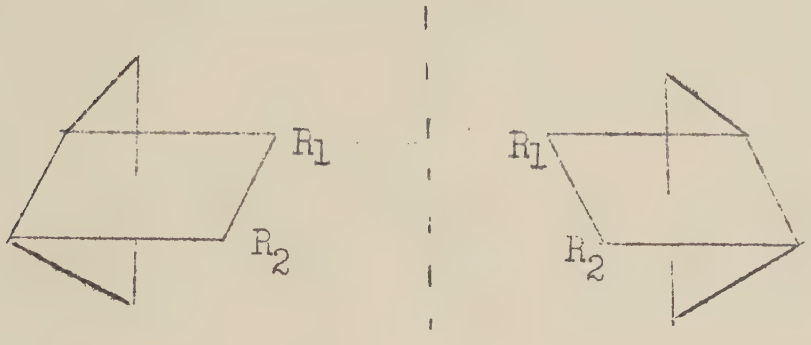
diese Isomerie durch folgende Figuren, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten.



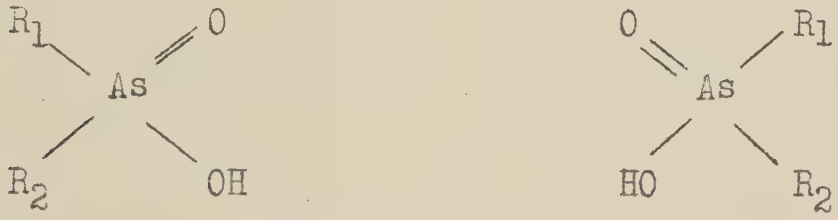
Gegenstand der vorliegenden Untersuchung, die vom Verfasser auf Veranlassung und unter Aufsicht des Herrn Dr.Franz SEITZ unternommen wurde, bildeten einige asymmetrische Arsinsäuren vom Typ: $R_1R_2As\text{-}O_2H$ und ihre Zerlegung in optische Isomere. Ist bei derartigen Verbindungen eine optische Isomerie zu erwarten und wie ist sie zu erklären? Die sekundären Arsinsäuren sind amphotere Elektrolyte, denn sie bilden Salze mit Basen sowohl wie mit Säuren. Die Dissociationskonstanten wurden z.B. für die Kakodylsäure bestimmt und betragen für die Säure: $(CH_3)_2AsO_2^-H^+ = 6{,}7 \cdot 10^{-7}$, für die Base: $(CH_3)_2As^+O_2OH = 4 \cdot 10^{-14}$ und dürften in der Grössenordnung mit denen der anderen sekundären Arsinsäuren übereinstimmen. Wie man sieht, ist der basische Charakter sehr schwach und man kann ihn für unsere Betrachtungen vernachlässigen.

In dem einwertigen Ion der Säure: $R_1R_2AsO_2^-$ ist das fünfwertige Arsen mit zwei verschiedenen einwertigen Resten und zwei zweiwertigen Atomen besetzt, ist also nach WERNER koordinativ sechswertig. WERNER nimmt für derartige Komplexe die Oktaederformel an und hat die sich daraus ergebenden Schlüsse auch experimentell bestätigen können. Den sekundären Arsinsäuren sind dann die Chloroammindienkobaltisalze vergleichbar, deren

cis- oder Kantenform er in optisch aktive Antipoden zerlegte.[1] Folgende Figuren, die nicht zur Deckung zu bringen sind, machen diese Art von Spiegelbild-isomerie anschaulich:



Auch für den nichtdissoziierten Teil der Säure, oder nach HANTZSCH für die Pseudosäure könnte man Spiegelbildisomerie erwarten. Folgende Figuren machen diese Isomerie anschaulich:



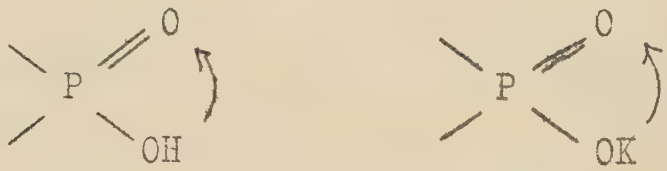
Untersuchungen in dieser Richtung wurden an asymmetrischen Diarylphosphorsäuren ausgeführt. CAVEN[2] verglich den Phosphor in diesen Verbindungen mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom und nahm als Raumformel ein Tetraeder an, in dessen Mitte der Schwerpunkt des Phosphoratoms liegt. Die fünf Affinitäten des Phosphors sind so verteilt, dass drei in je eine Ecke

---

1) B. 44, 1887 (1911).

2) Trans. 81, 1362 (1902).

wirken und die übrigen zwei in die vierte Ecke, in der er das Zentrum des zweiwertigen Sauerstoffatoms annimmt. Experimentell hatten seine Untersuchungen keinen Erfolg. LUFF and KIPPING[1] erhielten aus dem dl-Hydrindenamid und dem l-Menthylamid der Phenyl-p-tolylphosphorsäure durch Umkristallisieren Fraktionen, die im Schmelzpunkt und $[\alpha]_D$-Werten deutliche Unterschiede zeigten, die ausserhalb der Versuchsfehler lagen. Etwas später bewiesen KIPPING and CHALLENGER[2] das Vorhandensein stereoisomerer Formen der Phenyl- ß-naphtylphosphorsäure. Sie erhielten zwei Menthylamide mit den Schmelzpunkten 136° bzw. 94-96° und den $[\alpha]_D$-Werten 37,2° bzw.28,9°. Keinem dieser Forscher gelang es jedoch, ein aktives Salz oder freie aktive Säure darzustellen. Die Razemisation ist auch leicht durch Wanderung des H-Atoms in folgendem Sinne oder bei Salzen durch entsprechende Umlagerung zu erklären:



Diese Umlagerung kommt dem Austausch zweier Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom gleich und hebt bekanntlich, wie Emil FISCHER[3] auch experimentell nachgewiesen hat, die Voraussetzungen für die optische Aktivität auf. Im Falle einer sekundären Arsinsäure gelang es dem Verfasser auch nicht, freie aktive Säure darzu-

---

1) Soc. 95, 2 (1993).

2) Soc. 99, 1, 626 (1911).

3) B. 44.

stellen. Doch konnte man durch fraktionierte Kristallisation des Chininsalzes schwer und leicht lösliche Anteile erhalten, deren $[\alpha]_D$-Werte sich um 20° unterscheiden, was bei den $[M]_D$-Werten etwa 100 Einheiten entspricht. Dieses Ergebnis beweist die Möglichkeit, dass die asymmetrische sekundäre Arsinsäuren in optisch aktiven Formen auftreten können. Die nähere Begründung folgt weiter unten.

Da die Grösse der Drehung unter anderem auch von der Verschiedenheit der Substituenten abhängig ist, legte ich der Untersuchung eine aromatisch-aliphatische Arsinsäure, die Phenylmethylarsinsäure zugrunde. Sie wurde schon von BERTHEIM[1] nach der sogenannten MEYER'schen Reaktion dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Natriumsalz des Phenylarsinoxyds in wässrig-alkoholischer Lösung. Ausserdem wurde noch die Phenyl-sec.-butylarsinsäure in Form ihres Silbersalzes und die Phenyl-ß-phenyläthylarsinsäure zum ersten Mal dargestellt. Die im übrigen ausgezeichnete Vorschrift BERTHEIMs wurde nach den Angaben einiger neuerer Autoren[2] und eigenen Beobachtungen abgeändert und namentlich die Isolierung der Säuren vereinfacht. Da Phenyldichlorarsin leichter rein zu erhalten ist als das entsprechende Oxyd, benutzte ich die Chlorverbindung als Ausgangsmaterial. Als störende und die Ausbeute manchmal erheblich beeinflussende Nebenreaktion tritt die Ätherbildung, besonders bei den höheren Homologen der Phenylmethylarsinsäure auf. Durch Ver-

---

1) B. 48, 350 61915).

2) VALEUR, DELABY (Bull.27, 370 (1920));
QUICK, ADAMS (Am.Soc.44, 805 (1922)).

wendung von Wasser statt Alkohol als Reaktionsmedium wird sie ziemlich eingeschränkt. Zur Isolierung der Säure muss das Reaktionsgemisch angesäuert werden. Da der hierbei auftretende Jodwasserstoff infolge seiner Reduktionswirkung stören würde, entfernte BERTHELM[1] das Jod vorher durch Fällung mit Silbernitrat. Nach VALEUR und DELABY[2] liess ich statt dessen in die genau neutralisierte Lösung Dimethylsulfat eintropfen in dem Masse, wie das gebildete Jodmethyl aus dem Wasserbad übergeht. Diese Reaktion verläuft glatt und erspart die namentlich beim Arbeiten mit grösseren Mengen umständliche und kostspielige Fälluug mit Silberion. Bei den höheren Homologen des Jodmethyls verwendeten wir die Bromverbindungen, die nicht so leicht zur Ätherbildung neigen, dabei aber doch entsprechend reaktionsfähig sind. Im Falle der Methylverbindung hätte es experimentelle Schwierigkeiten bereitet. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das unveränderte Halogenalkyl zunächst mit Äther extrahiert. Das unveränderte Phenylarsinoxyd fällt aus, wenn man das Reaktionsgemisch lackmussauer macht, während die Arsinsäure bei dieser H-Ionenkonzentration noch in Lösung bleibt und erst ausfällt, wenn man die Lösung kongosauer macht. Als Hauptschwierigkeit bleibt nun die Trennung der Arsinsäuren von den anorganischen Salzen, die dabei in mehr oder weniger grösserer Menge mit ausfallen. Ihre Menge hängt in erster Linie ab von der Löslichkeit der Arsinsäure und dadurch von der Konzentration, in der man die Fällung vornehmen

---

1) loc.cit.

2) loc.cit.

muss. Die Phenylmethylarsinsäure erhält man z.B. schon durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol rein, während die Phenyl-ß-phenyläthylarsinsäure erst nach vielen Mühen isoliert und frei von anorganischen Beimengungen erhalten wurde. Über die Anwendbarkeit der MEYER'schen Reaktion auf die höheren aliphatischen Homologen ist noch zu sagen, dass die/mit steigendem Molekulargewicht träger, und wenn sie ein sekundäres Halogen tragen, wenig oder gar nicht reagieren. QUICK und ADAMS[1]) erhielten aus einigen Kondensationen nur ölige Produkte, die auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden konnten. Ich konnte ihre Beobachtungen im allgemeinen und besonders die zuletzt erwähnte im Falle der Phenyl-sec.-butylarsinsäure bestätigen. Diese Säure fiel immer wieder als Öl aus, indem sich selbst nach wochenlangem Stehen im Exsikkator keine Kristalle zeigten. Wie schon oben erwähnt, gelang es die Säure in Form ihres Silbersalzes rein zu erhalten.

höheren Homologen

Die Zerlegung der Phenylmethylarsinsäure in optisch aktive Komponenten wurde mit Alkaloiden versucht. Mit Cinchonin konnte kein schön kristallisierendes Salz erhalten werden. Als geeignet erwies sich das Chininsalz, das aus Wasser und organischen Lösungsmitteln in weissen, seidenglänzenden prismatischen Nadeln kristallisierte. Zwischen 35° und 80° kristallisierte es mit einem Molekül, bei Zimmertemperatur mit zwei Molekülen Wasser. Beide Hydrate gingen bei 70° im Vakuum getrocknet in das

---

1) loc.cit.

wasserfreie Salz über, während sie bei 60° noch beide beständig waren. Das Dihydrat beginnt bei 73° zu erweichen und ist bis etwa 78° in seinem Kristallwasser geschmolzen. Das Monohydrat beginnt etwa bei 77° und ist bis etwa 83° geschmolzen. Genauere Schmelzpunkte liessen sich nicht angeben, was vielleicht auch darauf zurückzuführen ist, dass die Salze ausserordentlich hygroskopisch sind. Diese unscharfen Schmelzpunkte scheinen den Hydraten der Chininsalze eigentümlich zu sein. So gibt z.B. A.Mc.KENZIE[1] an, dass das Chininsalz der β-Oxybuttersäure zwischen 60 und 70° schmilzt.

Die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser erwiesen sich als besonders geeignet, um eine fraktionierte Kristallisation durchzuführen. Dabei wurde nach der bei der Trennung der seltenen Erden üblichen Methode verfahren, indem die Mutterlaugen der schwerlöslichen Anteile wieder mit den Kristallen aus den leichter löslichen Anteilen vereinigt werden. Alle Lösungen wurden im Vakuum zwischen 50 und 60° Badtemperatur eingeengt, um eine stellenweise Überhitzung zu vermeiden, da sich das Salz kurz oberhalb seines Schmelzpunktes zersetzt. Nach einer ganzen Reihe von Fraktionen erhielten wir für den schwerlöslichen Anteil ein $[M]_D^{20}$ von -578,5 , für den leicht löslichen von -480,3. Chininanhydrid wurde unter denselben Bedingungen polarisiert und ergab ein $[M]_D^{20}$ von -545,5 , bzw. -545,6. Eine Reihe von Verbrennungen von Proben einzelner Fraktionen wurde ausgeführt und ergab, dass die Zusammensetzung des Salzes bei den Bedingungen der frakionierten Kristallisation mit zwei Molen Kristallwasser kon-

---

1) Soc. 81, 1403 (1902).

stant geblieben war.. Fasst man die Drehung des polarisierten Lichtes des Salzes als eine additive Funktion der Drehungen des Kations und des Anions auf, so ergäbe sich hiernach für das Ion der l-Säure ein $[M]_D^{20}$ von -33, für das der r-Säure von +65,2. In einer älteren Arbeit von OUDEMANS[1] wird nachgewiesen, dass die Drehung des Chinins durch Salzbildung beeinflusst wird. Da jedoch sämtliche Messungen der Drehung des polarisierten Lichts bei den gleichen Bedingungen vorgenommen wurden, so ist als sicher anzunehmen, dass die Beeinflussung der Drehung des Chinins durch das Anion der Arsinsäure konstant bleibt und zum mindesten in derselben Richtung liegt. Da die schwerer lösliche Komponente, in diesem Falle das Salz der l-Säure, leichter rein zu erhalten ist als die leichter lösliche, die aus den Mutterlaugen gewonnen wird und für gewöhnlich immer noch Anteile der schwer löslichen Komponente beigemengt enthält, so dürfte die Drehung des Chinins durch die Salzbildung in einem Sinne beeinflusst sein, der das $[M]_D^{20}$ des Chinins zum entsprechenden Werte der leichter löslichen Komponente des Salzes hin verschiebt. Das arithmetische Mittel zwischen den $[M]_D^{20}$-Werten der optischen Komponenten des Salzes beträgt 529,4. Hiernach würde die Drehung der Arsinsäureionen ±49,1 für die $[M]_D^{20}$-Werte, und ±10,6° für die $[\alpha]_D^{20}$-Werte betragen. Dieses entspricht in der Grössenordnung den von MILLS und RAPER[2] gefundenen Werten. Nimmt man die leichter lösliche Komponente als noch nicht ganz rein an, so würden sich diese Zahlen noch entsprechend erhöhen. Die Gründe, warum die Darstellung freier aktiver Säuren nicht gelang, blieben ungeklärt. Möglich sind sowohl Schwierigkeiten der Isolierung wie sofortige Razemisation, die nach ROSENHEIM und PLATO[3] im Falle ihrer aktiven Tribrenzkatechinarsinsäuren besonders durch H-Ionen katalysiert wird.

---

1) A.182, 46 (1872). 2) loc.cit. 3) loc.cit.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Phenylmethylarsinsäure.

70 g Phenyldichlorarsin (1/3 Mol) werden unter guter Kühlung und kräftigem Rühren mit 135 ccm 10-n Natronlauge (4/3 Mol) versetzt. Wenn man hierbei nicht sehr vorsichtig verfährt, verharzt leicht ein Teil des sich bildenden Phenylarsinoxyds. In einem Rundkolben mit Rührer und Rückflusskühler lässt man hierzu allmählich 60 g Jodmethyl tropfen. Das Gemisch erwärmt sich allmählich und muss gekühlt werden, wenn das Jodmethyl zu stark abdampft. Nach einiger Zeit wird eine kleine Probe mit überschüssiger 5 proz. Natriumbikarbonatlösung versetzt und mit n/10 Jodlösung titriert. Die Titration zeigt, dass etwa 90 % der phenylarsinigen Säure umgesetzt ist. Die Reaktion ist beendet. Die Lösung wird nun aufs doppelte Volumen verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure genau neutralisiert. Dann lässt man auf dem Wasserbade Dimethylsulfat zutropfen in dem Masse, wie das gebildete Jodmethyl übergeht. Zur vollständigen Entfernung des Jods ist etwas mehr als die berechnete Menge Dimethylsulfat nötig. Man engt nun die Lösung auf dem Wasserbade so weit ein, bis sie etwa das Doppelte ihres ursprünglichen Volumens erreicht hat. Dann lässt man vorsichtig unter Rühren so viel konzentrierte Salzsäure zutropfen, bis blaues Lackpapier gerade rot wird. Hierbei fällt das nicht umgesetzte Phenylarsinoxyd und ein Teil der anorganischen Salze aus. Man filtriert und säuert das Filtrat so lange weiter an, bis Kongorot eben beginnt, blau zu werden. Ein Überschuss von Säure muss hierbei

peinlich vermieden werden, da die Phenylmethylarsinsäure sonst ölig ausfällt. Hat man vorsichtig angesäuert, so fällt sie fast rein aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren erhält man sie mit dem von BERTHEIM[1] angegebenen Schmelzpunkt von 179,5°. Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine kleine Menge Arsinsäure gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 60 %.

Chininsalz der Phenylmethylarsinsäure.

Das Chininsalz der Phenylmethylarsinsäure wurde durch Auflösen der berechneten Menge Säure und Chinin in Wasser bei 50° erhalten. Beim Abkühlen kristallisiert es mit einem Mol Kristallwasser aus. Es ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und gibt etwa bei 81° sein Kristallwasser ab und ist etwa bis 83° darin geschmolzen. Etwas höher erhitzt, zersetzt es sich unter Braunfärbung. Aus siedendem Essigester erhält man es ebenfalls mit einem Mol Kristallwasser. In Essigester bei Zimmertemperatur gelöst, erhält man durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels ein Hydrat mit zwei Molen Kristallwasser, das bei 74-76° schmilzt. Beide Hydrate sind sehr hygroskopisch und halten einen etwas höheren Feuchtigkeitsgehalt noch im evakuierten Schwefelsäure-Exsikkator. Es handelte sich jedoch um keine stöchiometrischen Mengen, sodass kein Grund vorliegt, höhere Hydrate anzunehmen.

---

1) B. 48, 350 (1915).

Das Gebiet des Monohydrats liegt etwa zwischen 35° und 78°, dem Siedepunkt des Essigesters. Ein wasserfreies Salz konnte durch Umkristallisieren bei höherer Temperatur nicht erhalten werden, doch ergab die Analyse des bei 70° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe getrockneten Mono- und Dihydrats Werte, die mit denen für das wasserfreie Salz berechneten übereinstimmen. Bei 60° im Vakuum getrocknet, behalten beide Hydrate ihr Kristallwasser. Es folgen eine Reihe von Analysen. Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, beliebigen Fraktionen der später beschriebenen Spaltung entnommen und kristallisierten aus Wasser zwischen 35 und 50°.

Wasserfreies Salz: $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot As \cdot O_2C_{20}N_2C_2H_{25}$.

1) 3,862 mg Substanz bei 70° im Vakuum getrocknet, geben 8,73 mg CO_2 und 2,69 mg H_2O.

2) 3,855 mg Substanz aus Essigester bei Zimmertemperatur umkristallisiert und bei 70° im Vakuum getrocknet, geben 8,77 mg CO_2 und 2,26 mg H_2O. Trockenverlust: 0,274 mg.

$C_{27}H_{33}O_4N_2As$:	ber.:	C	61,77 %	H_2	6,35 %
	1) gef.:	C	61,65 %	H_2	6,87 %
	2) " :	C	62,05 %	H_2	6,56 %

Monohydrat: $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot As \cdot O_2 \cdot C_{20}N_2O_2H_{25} + H_2O$.

1) 4,321 mg Substanz bei 60° im Vakuum getrocknet, geben 9,45 mg CO_2 und 2,52 mg H_2O.

2) 20,010 mg Substanz bei 60° getrocknet, geben 43,920 CO_2 und 11,910 mg H_2O . Trockenverlust: 0,360 mg.

3) 19,830 mg Substanz bei 60° getrocknet, geben 43,310 mg CO_2 und 11,650 mg H_2O.

4) 3,708 mg Substanz bei 50° getrocknet, geben 8,14 mg CO_2 und 2,19 mg H_2O.

$C_{27}H_{35}O_5N_2As$:	ber.:	C	59,75 %	H_2	6,51 %
	1) gef.:	C	59,64 %	H_2	6,72 %
	2) gef.:	C	59,89 %	H_2	6,66 %
	3) gef.:	C	59,57 %	H_2	6,57 %
	4) gef.:	C	59,87 %	H_2	6,61 %

Dihydrat: $CH_3.C_6H_5.As.O_2.C_{20}N_2O_2H_{25} + 2\ H_2O$.

21,740 mg Substanz aus Essigester bei Zimmertemperatur umkristallisiert und bei 60° im Vakuum getrocknet, geben 46,080 mg CO_2 und 13,030 mg H_2O. Trockenverlust: 0,550 mg.

$C_{27}H_{37}O_6N_2As$:	ber.:	C	57,83 %	H_2	6,66 %
	gef.:	C	57,81 %	H_2	6,71 %

Spaltung des Chininsalzes.

Etwa 50 g Chininsalz wurden in ungefähr 1½ Liter Wasser bei 50° gelöst und im Vakuum eingegengt, bis sich am Rande der Flüssigkeit kleine Kristalle ausschieden. Die Badtemperatur wurde dabei zwischen 50 und 60° gehalten. Das Einengen wurde unterbrochen und beim Abkühlen schieden sich nach einigen Stunden schön ausgebildete Kristalle ab. Sie wurden filtriert und bei 50° wieder in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst. Die ursprüngliche Mutterlauge wurde weiter eingeengt und die aus ihr erhaltenen Kristalle wurden mit der Mutterlauge vereinigt, die man aus der

Lösung der ersten Kristalle nach dem Einengen erhält. Nachdem wir dies Verfahren eine zeitlang fortgesetzt hatten, zeigte sich, dass die schwerer löslichen Anteile die Ebene des polarisierten Lichtes weiter links drehten, als die leichter löslichen. Zur Messung wurde das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und einige Tage im evakuierten Schwefelsäureexsikkator getrocknet. Die letzten leicht löslichen Anteile waren etwas braun gefärbt und ölig, konnten aber durch Umkristallisieren mit wenig heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle genügend rein erhalten werden. Die Messungen wurden in einem Landolt'schen Polarisierungsapparat bei Natriumlicht ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde durch Destillation gereinigter und getrockneter Methylalkohol verwendet. Die durchschnittliche Konzentration betrug etwa 1 g in 25 ccm. War die Lösung nicht ganz klar, wurde ein 0,5 d-Rohr verwendet, im allgemeinen aber 2 d-Rohre. Die Drehung des Chinins wurde unter denselben Bedingungen gemessen. Es folgt eine Tabelle, in der die Menge Substanz in 25 ccm Methylalkohol, der abgelesene Drehungswinkel, die $[\alpha]_D^{20}$- und $[M]_D^{20}$-Werte angegeben sind. Die Reihenfolge der Messungen geht vom schwerst löslichsten zum leichtest löslichen Anteil.

	g Subst. in 25 ccm Methylalkohol	abgeles. Drehungswinkel	Länge des Rohres in dm	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
1)	1,078	-1,20	2	-106,68	-578,5
2)	0,679	-5,63	2	-103,65	-562,0
3)	0,852	-6,88	2	-100,94	-547,4
4)	1,049	-8,43	2	-100,45	-544,7
5)	0,956	-7,56	2	- 98,95	-536,6
6)	0,622	-1,20	0,5	- 96,46	-523,1
7)	0,995	-7,12	2	- 89,45	-485,0
8)	0,549	-4,57	2	- 86,57	-480,3

Die Messungen für Chinin geben:

	g Subst. in 25 ccm Methylalkohols	abgeles. Drehungswinkel	Länge des Rohres in dm	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
1)	0,575	-7,54	2	-168,3	-545,5
2)	0,806	-10,86	2	-186,3	-545,6

Die Schmelzpunkte für die schwer löslichen Fraktionen liegen ein wenig höher als die der leichter löslichen.

Phenyl-sec.-butylarsinsäure.

22 g Phenyldichlorarsin (1/10 Mol) wurden mit 15 g sec.-Butylbromid und 40 ccm 10-n Natronlauge in einem Rundkolben einige Tage verrührt. Die Titration einer bikarbonatalkalisch gemachten Probe mit n/10 Jodlösung zeigte, dass nur sehr wenig reagiert hatte. Das Gemisch wurde nun einige Tage unter Rühren auf dem Wasserbade erhitzt, nachdem ein geringer Verlust an Wasser und Bromid ersetzt war. Zum Schluss hatten etwa 30 % reagiert. Man verdünnte aufs Doppelte Volumen und befreite die Lösung durch Ausäthern vom unveränderten Butylbromid. Das Phenylarsinoxyd, das an der Reaktion nicht teilgenommen hatte, fiel aus, wenn man die Lösung lackmussauer machte. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade auf das Doppelte seines ursprünglichen Volumens eingeengt und vorsichtig weitere Säure zugegeben bis Kongopapier gerade blau wurde. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es löste sich leicht und klar in Wasser und organischen Lösungsmitteln,

wie Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Petroläther und Ligroin. Beim Ansäuren der wässrigen Lösung schied es sich immer wieder als Öl ab. Weder durch Einengen seiner Lösungen im Vakuum noch durch Ausfällen durch andere Lösungsmittel konnten irgend welche Kristalle erhalten werden. Nach wochenlangem Stehen wurde es fest, enthielt aber keine Kristalle. Da es nicht gelang die freie Säure zu isolieren, versuchten wir eines ihrer Salze rein zu bekommen und wählten das Silbersalz, das bei ähnlich konstituierten Säuren in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Zur Darstellung lösten wir das Öl in Wasser und gaben etwas mehr als die auf Phenyl-sec.-butylarsinsäure berechnete Menge Silbernitrat und Salpetersäure hinzu. Das Silbersalz wurde nun durch vorsichtige Neutralisation mit 25 proz. Ammoniak gefällt. Es wurde dann mit Wasser, Alkohol, zum Schluss mit trockenem Äther gewaschen und im siedenden Wasserbad im Vakuum getrocknet. Es war ein weisses amorphes Pulver, das am Lichte schnell dunkel wurde. Eine Silbertitration ergab keine befriedigenden Werte. Wir lösten das Salz daher noch einmal in verdünnter Salpetersäure und wiederholten die oben beschriebenen Operationen. Das Salz war nun rein. Die Silberbestimmungen wurden mit n/10 Ammoniumrhodanidlösung ausgeführt und ergaben die für die angenommene Formel (C_4H_9) (C_6H_5) As OO Ag berechneten Werte.

Für	0,1136 g Substanz:	ber.:	3,26 ccm
		gef.:	3,25 ccm
Für	0,1498 g Substanz:	ber.:	4,29 ccm
		gef.:	4,30 ccm

Für 0,1776 g Substanz: ber.: 5,09 ccm
gef.: 5,09 ccm

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen gaben für:

1) 5,718 mg Substanz bei 80° im Vakuum getrocknet geben 7,19 mg CO_2 und 2,01 mg H_2O.
2) 30,290 mg Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet geben 37,130 mg CO_2 und 11,040 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2AsAg$:	ber.:	C	34,39 %	H_2	4,04 %
	1) gef.:	C	34,29 %	H_2	3,93 %
	2) gef.:	C	34,42 %	H_2	4,08 %

Phenyl-ß-phenyläthylarsinsäure.

22 g Phenyldichlorarsin wurden mit 20 g Phenyläthylbromid und 40 ccm 10-n Natronlauge einige Tage verrührt. Die Titration mit n/10 Jodlösung zeigte, dass etwa 70 % der phenylarsinigen Säure reagiert hatten. Die Lösung wurde aufs doppelte Volumen verdünnt und vom unveränderten ß-Phenyläthylbromid durch Ausäthern befreit. Dann wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis Lackmuspapier gerade rot wurde. Vom abgeschiedenen unverbrauchten Phenylarsinoxyd wurde abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert, bis sie gesättigt war. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Kristalle durch die eben ausreichende Menge Wasser wieder gelöst und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure so lange versetzt, bis Kongopapier eben begann, blau zu werden. Da die erwartete Arsinsäure nicht ausfiel, wurde die Lösung auf dem Wasserbade im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand einige Tage mit Essigester

extrahiert. Aus dem Essigester erhielt man mit braunem Öl verschmierte Kristalle, die sich sehr leicht in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln lösten. Die wässrige Lösung wurde heiss einige Male mit Tierkohle behandelt. Aus dem Filtrat konnte die Säure mit dem doppelten Volumen Aceton fast rein gefällt werden. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen erhielt man sie in schönen weissen Prismen. Sie wurden mit wenig Alkohol und trockenem Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 142 und 143°. Nach ihrer Bildungsweise muss man ihr die Formel $C_6H_5 \cdot C_6H_5C_2H_4AsO_2H$ zuschreiben. Es wurden zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen gemacht, die folgende Werte ergaben:

1) 3,838 mg Substanz geben 8,13 mg CO_2 und 1,86 mg H_2O.
2) 3,876 mg Substanz geben 8,19 mg CO_2 und 1,89 mg H_2O.

$C_{14}H_{15}O_2As$:	ber.:	C 57,92 %	H_2 5,21 %
	1) gef.:	C 57,77 %	H_2 5,42 %
	2) gef.:	C 57,63 %	H_2 5,46 %.

LEBENSLAUF.

Ich, Günther Möhling, bin am 3.März 1900 zu Schwerte in Westfalen geboren. Meine Eltern sind der Fabrikbesitzer Julius Möhling und Hedwig Möhling, geborene Hüsecken. Den Schulunterricht erhielt ich auf den Realgymnasien in Schwerte und Hagen. Im Juni 1917 legte ich die Notreifeprüfung ab und trat als Seekadett in die Marine ein. Anfang 1919 wurde ich entlassen und erhielt den Charakter eines Leutnants zur See. Nach der Entlassung widmete ich mich in Münster und Tübingen dem Studium der Volkswirtschaft und trat im Sommersemester 1920 zur Chemie über. Von Ostern 1921 ab studierte ich an der Universität München. Das Verbandsexamen legte ich Ostern 1922 ab, das Doktorandum bestand ich Ostern 1924.